(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-334936

(43)公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号	FΙ						
H01M	8/06		H 0 1 M	8/06	(G			
C 0 1 B	3/38		C 0 1 B	3/38					
H 0 1 M	8/10		H 0 1 M	8/10					
# H02P	9/04		H 0 2 P	H 0 2 P 9/04			P		
			審查請求	未請求	請求項の数3	OL	(全 4 頁)		
(21)出願番号	,	特願平7-140616	(71)出願人	000220262					
				東京瓦斯	听株式会社				
(22)出願日		平成7年(1995)6月7日		東京都洋	巷区海岸1丁目;	5番20号	寻		
			(71)出願人	(71)出願人 000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号					
			(72)発明者	太田	₩				
				神奈川県	県逗子市久木7-	- 7 -3	1		
			(72)発明者	明者 白▲崎▼ 義則					
				埼玉県川	口市芝西2-2	9-14			
			(74)代理人	弁理士	内田 明 (タ	^ 2名)			
						ŧ	最終頁に続く		
			1			,=	スタインベ マーカンレート		

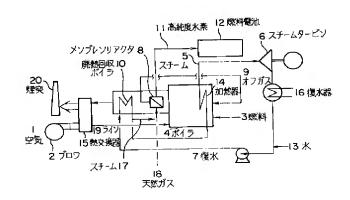
(54) 【発明の名称】 発電方法

(57)【要約】

【目的】 新規な発電方法を提供する。

【構成】 ボイラで発生させたスチームを用いてスチームタービンを駆動させて発電すると共に、ボイラの廃熱を加熱源として水素分離透過膜を有する改質装置により炭化水素を水蒸気改質させて高純度水素を製造し、得られた高純度水素を燃料電池に供給して発電することを特徴とする発電方法。

【効果】 総合的にみて単位燃料に対する極めて高い発電効率が達成される。



10

20

40

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ボイラで発生させたスチームを用いてスチームタービンを駆動させて発電すると共に、ボイラの廃熱を加熱源として水素分離透過膜を有する改質装置により炭化水素を水蒸気改質させて高純度水素を製造し、得られた高純度水素を燃料電池に供給して発電することを特徴とする発電方法。

1

【請求項2】 上記水素分離透過膜が無機多孔体の表面にパラジウム含有合金の薄膜を形成させた構造を有するものであることを特徴とする請求項1記載の発電方法。 【請求項3】 上記燃料電池が固体高分子型燃料電池であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の発電方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は単位燃料当たりの発電効率に優れる発電方法に関する。

[0002]

【従来の技術】燃焼によるエネルギを原動機を通じて電気エネルギに変換する方法には、ガスタービンによる発電方法とスチームタービンによる発電方法とがある。スチームタービンによる場合の熱効率はガスタービンのそれを下回るが、ガスタービンによる場合より大出力を得ることができる利点がある。

【0003】一方、騒音や振動が小さくかつ大気汚染の 心配がない都市型の電源として、発電効率が60%と極 めて高い燃料電池の開発が行われている。燃料電池は燃 料の酸化反応と酸素の還元反応を別々に行い、電子及び イオンがそれぞれ外部回路及び電解質内を移動すること により、直接反応させれば熱になるエネルギを電気エネ ルギとして取り出せるようにした装置であり、燃料電池 の燃料として用いる水素リッチなガスを供給するために 改質装置を備えれば、全体として効率のよい燃料電池に よる発電を行うことができる。なお、改質装置を用いた 水素の製造方法として、膜分離の併用技術も提案されて いる。例えば、米国特許第5,229,102号明細書 には、触媒を充填したチューブ状の多孔質セラミック膜 に炭化水素を供給することにより、生成した水素を選択 的に透過させる改質器が記載されている。この方法では 生成した水素を系外に取去ることにより、改質反応の平 衡が水素生成系に傾く結果、従来の改質器において 75 0~880℃の高温が必要であったのに対し、300~ 700℃の比較的低温度で改質できる旨が記載されてい る。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】スチームタービン発電は大出力を得られるものの熱効率が比較的低く、燃焼エネルギが効率よく電気エネルギに変換されず、環境中に放出される程度が大きい。特にエネルギ需要の電力へのシフト傾向を示す電力化率が年々上昇している現状で

は、火力発電は化石燃料を多量に使用する現状からも発電原価の低減、化石燃料の使用量減少、燃焼廃ガスによる大気汚染の低減にも関連する重要な問題であり、電力に変換されなかったエネルギが温廃水の原因ともなっていることからも燃料効率の向上が望まれる。一方、燃料電池は総合熱効率がよいものの、それ単独では改質装置の加熱のための熱源を新たに設けなければならず、設備費の上昇並びにエネルギ効率の低下を招く欠点がある。従ってこれら従来技術の利点を生かし、なお抱える問題を解決し、かつ、より一層の発電効率が向上した発電方法の開発が望まれている。そこで、これら未回収の燃焼エネルギを有効に利用し、熱効率を向上させる方法の開発が望まれる。

[0005]

【課題を解決するための手段】このような技術の現状に鑑み、本発明者らは発電システムを詳細に検討した結果、既存のボイラとスチームタービンによる発電設備に燃料電池並びに改質器を配備することにより、ボイラとスチームタービンによる発電効率を上昇させ、廃棄エネルギ量を低下させることにより、システム全体の発電効率を向上させ得ることを見い出し、本発明を完成させることができた。

【0006】すなわち本発明は(1)ボイラで発生させたスチームを用いてスチームタービンを駆動させて発電すると共に、ボイラの廃熱を加熱源として水素分離透過膜を有する改質装置により炭化水素を水蒸気改質させて高純度水素を製造し、得られた高純度水素を燃料電池に供給して発電することを特徴とする発電方法、(2)上記水素分離透過膜が無機多孔体の表面にパラジウム含有合金の薄膜を形成させた構造を有するものであることを特徴とする上記(1)記載の発電方法、(3)上記燃料電池が固体高分子型燃料電池であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の発電方法である。以下、本発明を詳しく説明する。

【0007】本発明で採用される改質装置としては、高純度の水素、例えばCO濃度が10ppm以下の高純度水素を供給でき、改質が $400\sim650$ Co 温度範囲で行えるものであれば、特に限定されるところはない。このように比較的低温で改質がなされ得るのは、改質器が水素分離透過膜を有しており、生成した水素を系外に取出すことにより、前記のように化学平衡が水素生成系に移行することに起因する。天然ガスの主成分であるメタン(CH_4)の場合を例にとると、下記の化1の改質反応

【化1】
$$CH_4 + H_2O = 3H_2 + CO$$
 (平衡反応)

において、従来の改質法では反応領域温度を約800℃ にすることが必要であったが、同じ転化率を達成するの 50 に水素分離透過膜を利用することにより、温度400~ 650℃で達成することができる。

【0008】このような水素分離透過膜を備えた改質装 置は通常メンブレンリアクタとも称されるものであり、 熱効率を考慮してより経済的な形状が種々工夫されてい る。水素分離透過膜としては水素を選択的に透過する膜 で、かつ耐熱性を有する膜が用いられる。例えば膜厚1 Ο Ο μ m以上のパラジウム含有合金膜、あるいは膜厚5 Oμm以下のパラジウム含有合金薄膜を無機多孔体、例 えば金属やセラミックの多孔体あるいは金属不織布上に コーティングしたものが用いられる。無機多孔体として はシールなどの加工性、耐衝撃性、水素透過性などの観 点から、金属多孔体が好ましい。前記パラジウム含有合 金としてはパラジウム単独またはパラジウムを10重量 %以上含有するものが好ましく、パラジウム以外にPt など周期律表の10族元素、Rh, Irなどの9族元 素、Ruなどの8族元素、Cu, Ag, Auなどの11 族元素を有するものが好ましい。この他、バナジウム (V)を含有する合金膜、例えばNi-Co-V合金に パラジウムをコーティングした膜などが用いられる。

【0009】炭化水素を水蒸気改質する改質触媒としては、周期律表の $8\sim10$ 族金属(Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Pt など)を含有するものが好ましく、Ni, Ru, Rh を担持した触媒またはNi の含有触媒が特に好ましい。

【0010】改質原料として用いられる炭化水素として 炭素数 $1\sim10$ 程度のものが使用でき、これらにはメタ ンを主成分とする天然ガス、LPG、都市ガス、ナフサ などの軽質炭化水素が含まれるが、中でも天然ガスを用 いることが好ましい。

【0011】本発明で使用する具体的な改質装置としては特に限定はなく、公知のものが使用できる。例えば、特開平2-311301号公報には触媒を充填した反応管内に水素分離機能を有する分離膜を、さらに前記反応管外側に外筒を設け、触媒を充填した反応管内に改質原料を供給して水素を発生させ、分離膜の内側に不活性ガス(スイープガス)を流入させて分離膜を透過した水素をスイープガスに同伴させて系外に取出し、燃料電池に供給する技術が記載されている。すなわち改質部を同心状の三重管とし、中間層に触媒を充填して水素を製造し、分離膜を通して管の中心部に分離された水素をスイープガスに同伴させて排出するものである。改質器として好ましいものは上記のとおりであるが、この他に前記米国特許明細書に記載されているようなセラミックメンブレンを用いることもできる。

【0012】本発明で使用される燃料電池としては、リン酸型、固体高分子型、アルカリ型、溶融炭酸塩型などが挙げられるが、これらの中では特に固体高分子型燃料電池が好ましい。

【0013】本発明においては、高温の燃焼ガスを加熱源として発生させたスチームを用い、スチームタービン

50

4

により同軸連結した発電機により発電がなされる。前記 発電の代わりに一部または全部を動力のまま取出すこと も可能である。さらに本発明においては、前記スチーム を発生させた後の燃焼廃ガスを廃熱回収ボイラに導き、 高温の廃ガスを加熱源として水素分離透過膜を有する改 質装置により炭化水素を水蒸気改質させて高純度水素を 製造し、これを燃料電池に供給して発電し、全体として 発電効率を高めるものである。

[0014]

10 【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、 本発明はこれに限定されるところはない。

〔実施例1〕図1は本実施例において採用した、スチー ムタービンを用いた発電、改質装置及び燃料電池を組合 せてなる本発明に係る発電装置の一例の概略説明図であ り、主要設備のみを示し、付属設備を省略してある。図 1において、取り込まれた空気1はブロワ2により熱交 換器15を介しライン19を経てボイラ4に送りこまれ る。ボイラ4には燃料3及び後記するようにメンブレン リアクタ(改質装置)8から水素を分離した残りのオフ ガス9が燃料の一部として供給される。燃料3として は、通常ボイラで使用される重油、灯油、天然ガス、ナ フサなど特に限定されない。前記オフガス9にはCOや 未反応天然ガス、水素、CO2、スチームなどが含まれ る。ボイラ4内の加熱器14で発生させた高温高圧のス チーム5は通常温度500℃以上、好ましくは550℃ 以上であり、圧力100~300kg/cm²を有して いる。スチーム5はスチームタービン6に導かれタービ ンを駆動させることによりその軸回転動力が発電に使用 される。スチームタービン6を駆動した後の低圧、低温 のスチームは復水器16で冷却され、陰圧形成によるタ ービン駆動に寄与した後、メイクアップのために供給さ れる水13と共に復水7となって廃熱回収ボイラ10内 に導かれて加熱され、更に加熱器14でスチームを発生 させた後、再びスチームタービン6へ送られる。

【0015】一方、廃熱回収ボイラ10内には、水蒸気 分離透過膜を有するメンブレンリアクタ8が設置され、 廃熱ガスにより加熱される。メンブレンリアクタ8にお いて改質反応により生成した水素は前記水素分離透過膜 の作用により、高純度の水素11として燃料電池12に 供給されて発電に使用される。前記メンブレンリアクタ 8には、改質原料として天然ガス18及び復水7を予熱 して発生させた一部のスチーム17が供給される。な お、廃熱回収ボイラ10から排出される燃焼廃ガスは復 水器16により冷却された復水7並びにメンブレンリア クタ8を加熱してより低温となった後、煙突20から放 出される。その際、燃料廃ガスは熱交換器15により更 に冷却され放出される一方、熱交換器15により加熱さ れた空気はライン19によりボイラ4に送られる。この 結果、燃料3の燃焼により生ずる熱エネルギは加熱器1 4でスチームの発生に利用され、廃熱回収ボイラ10に

 $\overline{}$

おけるメンブレンリアクタ8及び復水の加熱、さらには 熱交換器15に利用されることにより大気などの環境中 に放出されるエネルギを減少させ、利用された熱エネル ギは電力エネルギに転換される。このため、本発明によ る発電方法は環境配慮型の発電であると共に発電効率の 向上にも寄与することとなる。

【0016】このように本実施例では燃料3の燃焼により加熱器14においてスチームを発生させる一方、この際に生じる常圧で温度400~650℃の高温廃ガスの有する熱エネルギをメンブレンリアクタ8の加熱に使用し、高熱効率を有する燃料電池12の原料水素の製造に用いるので、スチームタービン6、燃料電池12を含め総合的にみると、天然ガスの発熱量に対する発電効率は、少なくとも42%前後を達成できることになる。

【0017】 〔比較例〕 図2に比較例として従来のスチームタービン発電装置の概略説明図を示す。 図2において、図1と同部位には共通符号を付してある。 本比較例

で採用されるスチームタービン発電では復水器16により大量の熱エネルギを海水などの低温熱源に捨てなければならないため、ボイラ・スチームタービンシステムの発電効率は40%前後である。

6

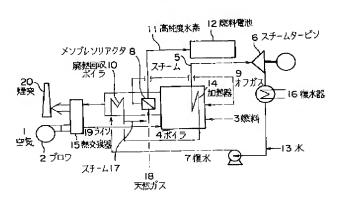
【0018】以上詳細に述べたように、本発明においては従来の改質装置に比べ比較的低温で炭化水素の改質が可能であることから、スチームタービンなどにより高温高圧の燃焼ガスから動力を取出し、発電した後の廃ガスの有する熱エネルギを有効に利用できる。こうして改質器から得られた高純度水素を発電効率のよい燃料電池に供給することにより、総合的にみて単位炭化水素燃料に対する極めて高い発電効率が達成されることとなった。

【図面の簡単な説明】

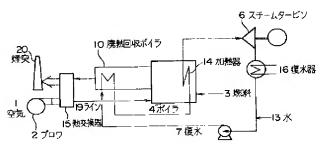
【図1】本発明の発電方法の一実施態様を示す概略説明 図である。

【図2】従来の発電方法を示す概略説明図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 井上 恭一

神奈川県横浜市鶴見区岸谷 1 — 3 — 25 — 504

(72)発明者 黒田 健之助

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三 菱重工業株式会社内

(72)発明者 飯島 正樹

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三 菱重工業株式会社内 (72)発明者 小林 一登

広島県広島市観音新町四丁目6番22号 三 菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 牧原 洋

広島県広島市観音新町四丁目6番22号 三 菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 藤本 芳正

広島県広島市観音新町四丁目6番22号 三 菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 長田 勇

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三 菱重工業株式会社内 PAT-NO: JP410334936A

DOCUMENT- JP 10334936 A

IDENTIFIER:

TITLE: POWER GENERATION

METHOD

PUBN-DATE: December 18, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY

OOTA, HIROKUNI

SHIRASAKI, YOSHINORI

INOUE, KYOICHI

KURODA, KENNOSUKE

IIJIMA, MASAKI

KOBAYASHI, KAZUTO

MAKIHARA, HIROSHI

FUJIMOTO, YOSHIMASA

OSADA, ISAMU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

TOKYO GAS CO LTD N/A

MITSUBISHI HEAVY IND LTD N/A

APPL-NO: JP07140616

APPL-DATE: June 7, 1995

INT-CL (IPC): H01M008/06, C01B003/38, H01M008/10,

H02P009/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the power generation efficiency for the unit fuel by driving a steam turbine for power generation with the steam generated by a boiler, and feeding the high-purity hydrogen obtained by a reforming device provided with a hydrogen-separating transmission membrane and using boiler waste heat as a heating source to a fuel cell.

CONSTITUTION: A steam turbine 6 is driven by a steam 5 generated by a boiler 4 for power generation. The waste steam is condensed by a condenser 16, (supply) water 13 is added, and the water is circulated to the boiler 4 via a waste heat recovery boiler 10. The waste heat of the boiler 4 is utilized as the heating source of a membrane reactor 8 having a hydrogen separating transmission membrane. The steam 17 from a waste heat recovery boiler 10 and natural gas 18 are used as raw materials and are reformed at about 400-650 ℃ via a reforming catalyst, and the generated hydrogen is refined by the hydrogen- separating transmission membrane, e.g. a paladium-containing alloy thin film. The obtained high-purity hydrogen 11 is fed to a solid high polymer fuel cell 12 for power generation.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO